

Application Number 01115613

Publication Number 1382631

Title Rare-earth Y-type zeolite

Abstract A rare-earth Y-zeolite used for preparing the cracking catalyst of petroleum hydrocarbon has 4-15 wt.% of rare-earth content, 2.45-2.458 nm of crystal cell constant, 1000-1056 deg.C of differential thermal collapse temp, and 8.3-8.8 of Si/Al ratio. Its advantages are high activity and selectivity to heavy oil and coke, good hydrogen transfer activity, and high output rate of light oil.

Application Number 01115612

Publication Number 1382525

Title Process for preparing rare-earth type high-silicon gamma-zeolite

Abstract A process for preparing rare-earth contained high-Si Y-zeolite includes drying the rare-earth contained Y-zeolite until its water content is 10 wt.%, introducing SiCl_4 gas carrier by dried air in the weight ratio of 0.1-0.9 (SiCl_4):1 (Y-zeolite), reaction at 150-600 deg.C for 10 min-6 hr, scavenging with dried air for 5 min-2 hr, and washing in decaionic water. Its advantages are simple process, saving energy and no pollution.

Application Number 00109377

Publication Number 1325940

Title P-contained cracking catalyst for hydrocarbons and its preparing process

Abstract A phosphorus-contained cracking catalyst for hydrocarbons is prepared from Y molecular sieve or Y molecular sieve and MFI molecular sieve and/or beta molecular sieve (10-60 wt.%), clay (0-75), dual-alumina adhesive (10-60), P and rare-earth through treating molecular sieve with P-contained solution, mixing molecular sieves and then with clay and said adhesive, calcining at 500 deg.C or spray drying, and treating with P-contained solution. It can reduce the olefin content in gasoline fraction to 20-26 wt.%.

Application Number 95101076

Publication Number 1127161

Title Preparation of rare earth-containing rich silicon ultra stabilization Y-type molecular sieve

Abstract The preparation method uses NaY as raw material, under the existence of solid ReCl_3 , the SiCl_4 is used to conduct gas phase reaction of dealumination and silicification to complete once through the NaY ultra stabilization and rare earth ion exchange. The cell constant a_0 of the molecular sieve made by said method is 2.430-2.460 nm, the rare earth content is 0.15-10.0 wt%, Na_2O content is less than 1.0 wt%. Said molecular sieve can be directly used in the preparation of cracking catalyst of petroleum hydrocarbon.

Application Number 91103670

Publication Number 1057977

Title Method for making angular core-head to hot-extrude bend

Abstract This angle mandrel features that a coarse blank is made up by overlapping two angular main core plates made in a special approach and multiple secondary core plates and then welding them together and the coarse blank is minually trimmed into a finished product. The bend extruded with this angle mandrel can meet the requirements of standard without shaping step.

Application Number 00132747

Publication Number 1354223

Title Catalytic cracking catalyst for producing gasoline richly-containing paraffinic hydrocarbon

Abstract The present invention relates to a catalytic cracking catalyst for producing gasoline richly-containing isoparaffin. It is formed from (wt%) 0-70 wt% of clay, 5-90 wt% of inorganic oxide and 1-50 wt% of zeolite by using weight of catalyst as reference. The above-mentioned zeolite is the mixture of the supersiliceous Y zeolite, whose content is 25-75 wt% of the above-mentioned zeolite weight as reference and silicon-aluminium ratio is 5-15 and rare earth content (by RE₂O₃) is 8-20 wt%, and the supersiliceous Y zeolite, whose content is 25-75 wt% and silicon-aluminium ratio is 16-50 and rare earth content (by RE₂O₃) is 2-7 wt%. The application of said catalyst can obviously raise isoparaffin content in the gasoline.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 39/24

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01115613.9

[43]公开日 2002 年 12 月 4 日

[11]公开号 CN 1382631A

[22]申请日 2001.4.28 [21]申请号 01115613.9
[71]申请人 中国石油化工股份有限公司
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号
共同申请人 中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究所
[72]发明人 杜 军 李 峥 达志坚

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 徐 舒 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 0 页

[54]发明名称 一种稀土 Y 型沸石

[57]摘要

一种稀土 Y 型沸石,以 RE_2O_3 计,稀土含量为 4-15 重%,晶胞常数为 2.450-2.458nm,差热崩塌温度 1000-1056℃,硅铝比 8.3-8.8,氧化钠含量小于 1.0 重%。该沸石具有良好的重油裂化活性和选择性,氢转移活性好,能有效地提高轻质油收率,改善汽油质量,并具有良好的焦炭选择性,可以直接作为制备各类石油烃裂化催化剂的活性组元。

ISSN 1008-4274

- 1、一种稀土 Y 型沸石，其特征在于该沸石以 RE_2O_3 计，晶内稀土含量为 4-15 重%，晶胞常数为 2.450-2.458nm，差热崩塌温度为 1000-1056℃。
- 2、按照权利要求 1 所述的 Y 型沸石，其特征在于该沸石以 RE_2O_3 计，晶内稀土含量为 6-12 重%，晶胞常数 2.452-2.456 nm，硅铝比为 8.3-8.8，氧化钠含量小于 1.0 重%。
- 3、按照权利要求 1 所述的 Y 型沸石，其特征在于所述沸石的氧化钠含量小于 0.5 重%。

一种稀土 Y 型沸石

本发明是关于一种稀土 Y 型沸石。

催化裂化汽油是车用汽油的主要组分，目前我国催化裂化汽油约占车用汽油的 70%。近几年来，随着保护环境要求的进一步提高，人们对低烯烃、低硫含量的催化裂化高质量清洁汽油的需求也更加迫切。但是，日益变重的催化裂化原料油对催化裂化催化剂提出了更高的要求，即要求其不但具有更高的活性、更好的选择性和氢转移活性，而且要具有更高的水热稳定性。

Y 型沸石作为催化裂化催化剂的主要活性组分，经历了下面几个发展阶段：

NaY 沸石对酸或催化反应是没有活性的，它经 NH_4^+ 交换 Na^+ 制成 HY 型沸石后，才具有很高的活性。在六十年代，沸石已广泛用于炼油加工中，沸石的稳定性常常是催化剂制备过程中考虑的重要问题，特别是在催化裂化过程中，沸石必须具有能耐高温水热的能力。

USP3384572 和 USP3506440 中指出，用 NH_4^+ 交换沸石中的 Na^+ 制成 HY 型沸石，具有很高的活性，但其结构稳定性较差，在 500℃ 以上的干燥空气中，就会损失其结晶度，甚至在室温放置于空气中，也能使其结构破坏。在 HY 沸石的基础上，进一步用稀土离子部分代替 NH_4^+ 制成的稀土 HY 型沸石（简称 REHY）具有很高的活性，也改善了 HY 沸石热稳定性差的缺点。随着重油加工催化裂化的深度发展，用稀土离子和 NH_4^+ 混合交换制备的 REHY 和 REY，虽然其氢转移活性高，裂化活性高，但仍存在着其晶胞不易收缩，不能耐更高水热温度的稳定性问题，在催化裂化装置中，表现为易生焦和易失活。

USP3293192 及 C.V.MC Darid 和 P.K.Maher 在“沸石稳定性和超稳沸石”（Zeolite Chemistry and Catalysis, Acs Monograph 171, Washington D.C., 1976, 285 - 231）中报道了在水溶液状态下用 NH_4^+ 离子交换 NaY 沸石，交换后的沸石再在 600 - 825℃ 和水蒸气下焙烧的过程，此过程可重复多次进行，经这样多次交换、多次高温焙烧处理后，沸石晶胞收缩，实现超稳化，即得到水热法制备的超稳 Y 型沸石（简称 USY）。该沸石在九十年代得到大量的应用，其特点是晶胞收缩较小，有好的热和水热稳定性，氢转移活性低，焦炭选择性高，但也存在活性水平有限的缺点，需采取用稀土溶液交换的方法来提高其活

性。由于 USY 沸石骨架硅铝比较高, 离子位较少, 同时在超稳化过程中又存在着部分晶格塌陷堵塞孔道的现象, 至使沸石的离子交换容量小, 一般情况下稀土交换的 USY 沸石 (简记为 REUSY) 中, RE_2O_3 的含量最高为 3-4 重%, 有相当部分的 RE_2O_3 是以吸附方式存在于沸石晶外。

综上所述, REY 和 REHY 沸石虽然稀土含量高, REY 中 RE_2O_3 的含量为 10-20 重%, REHY 中 RE_2O_3 的含量为 6-14 重%, 具有较高的活性和氢转移活性, 但晶胞无法进一步收缩, 晶胞常数 $a_0=2.468-2.470\text{nm}$, 水热稳定性较差, 其差热崩塌温度为 $900-980^\circ\text{C}$; 而 USY 沸石相反, 虽然有较好的晶胞收缩, $a_0=2.445-2.450\text{nm}$, 水热稳定性好, 差热崩塌温度在 1000°C 以上, 但晶内却很难交换稀土, 稀土含量少。而且上述两类沸石由于不同的原因在老化后晶胞收缩大, 平衡状态的晶胞常数仅为 $2.425-2.428\text{nm}$, 因而氢转移活性损失快, 难以适应新型裂化催化剂对选择性氢转移的要求。

目前, 在制备裂化催化剂时, 只好采用稀土离子交换的超稳 Y 沸石, 即含稀土超稳 Y 沸石 (REUSY 的 RE_2O_3 含量一般为 3 重%左右) 与含有中稀土含量的 REHY 沸石 (RE_2O_3 含量一般为 6-14 重%) 及含有高稀土含量的 REY 沸石 (RE_2O_3 含量一般为 10-20 重%) 相互间搭配, 按不同比例混合使用, 这样虽然催化剂的活性水平得到了提高, 但是由于 REHY, REY 本身水热稳定性差, 会使催化剂的热和水热稳定性变差, 使催化剂在装置运行中, 易于失活, 表现为平衡剂活性低, 焦炭选择性差。而如果加大 REUSY 用量, 使催化剂中沸石由常规的 30-35%, 提高到 40%, 甚至更高的 45%, 无疑大大增加了生产成本。

本发明的目的是提供一种同时具有晶内稀土含量高、晶胞常数较小、热及水热稳定性好, 可以直接用以制备裂化催化剂的 Y 型沸石。

本发明提供的 Y 型沸石, 以 RE_2O_3 计, 晶内稀土含量为 4-15 重%, 晶胞常数为 $2.450-2.458\text{nm}$, 差热崩塌温度 $1000-1056^\circ\text{C}$ 。

本发明所提供的高硅 Y 型沸石, 以 RE_2O_3 计, 晶内稀土含量优选 6-12 重%, 晶胞常数优选 $2.452-2.456$, 该沸石具有较高的骨架硅铝比, 硅铝比为 8.3-8.8, 氧化钠含量小于 1.0 重%, 最好为 0.5 重%。

本发明所提供的高硅 Y 型沸石是由下述方法制备的: 将含稀土的 Y 型沸石原料进行干燥处理, 使其水含量低于 10 重%, 按照四氯化硅: Y 沸石=0.1-0.9:

1 的重量比, 通入干燥空气携带的四氯化硅气体, 在温度 150-600℃ 下, 反应 10 分钟至 6 小时, 反应后, 用干燥空气吹扫 5 分钟至 2 小时, 用脱阳离子水洗涤除去沸石中残存的 Na^+ 、 Cl^- 、 Al^{3+} 、 RE^{3+} 等可溶性副产物。

所说的含稀土的 Y 型沸石原料, 可以是工业上普遍采用的 REY 和 REHY 沸石, 也可以是 NaY 沸石经稀土交换后所得的产物。

一般地说, 所说的 REY 沸石, 其稀土含量以 RE_2O_3 计为 6-14 重%, Na_2O 含量大于 4 重%; 所说的 REHY 沸石, 其稀土含量以 RE_2O_3 计为 10-18 重%, Na_2O 含量大于 2 重%。

所说的 NaY 沸石经稀土交换的过程如下: 采用硅铝比大于 3.5 的 NaY 沸石与氯化稀土水溶液按照 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.1-0.25:5-15$ 的重量比, 在 $\text{PH}>3.5$, 温度 80-90℃ 的条件下, 进行稀土交换 30-60 分钟, 经或不经干燥得到。

制备本发明提供的 Y 型沸石所用的 REY、REHY 原料或经氯化稀土水溶液交换后的 NaY 沸石, 它们在反应前都须经过干燥处理, 使其水含量 <10 重%, 最好为 <5 重%。

本发明提供的 Y 型沸石, 经 800℃/17h、100% 水蒸气苛刻条件处理后, 晶胞尺寸依然保留较好, 可达 2.432-2.438nm, 呈现出好的热和水热稳定性 (实例 9)。

另外, 该沸石具有良好的重油裂化活性、选择性氢转移活性、高的热和水热稳定性, 能有效地提高轻质油收率, 改善汽油质量, 并具有良好的焦炭选择性 (实例 10), 可以直接用作制备各类石油烃类裂化催化剂的活性组元。

以下将用实例对本发明作进一步的说明, 但本发明的内容并不受这些实例的限制。

实例中, 沸石的硅铝比由下式计算:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(2.5858 - a_0) \times 2}{(a_0 - 2.4191)}$$

其中 a_0 为沸石经 X 射线衍射法测得的晶胞常数。

实例 1

将固含量为 85% 的 NaY 沸石 (齐鲁石化公司周村催化剂厂, 硅铝比为 4.0, 晶胞常数为 2.473nm, 氧化铝为 24.8%, 氧化钠为 16%), 在 80-90℃ 条件下, 按 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.21:10$ 的比例, 进行稀土交换 60 分钟, 使 RE_2O_3 的含量为 16%, 其中 La_2O_3 为 4.16%, Ce_2O_3 为 8.16%, 其它稀土氧化物的含量为 3.68%。按 $\text{NaY}:\text{SiCl}_4=1:0.5$ 的比例, 用干燥空气携带 SiCl_4 于 450℃ 反应 120 分钟, 用干燥空气吹扫 20 分钟后, 洗涤过滤, 以除去沸石中的 Cl^- 和 Na^+ , 得到样品, 编号 RGY-1。

实例 2

将固含量为 75% 的 NaY 沸石 (齐鲁石化公司周村催化剂厂, 硅铝比为 5.05, 晶胞常数为 2.466nm, 氧化铝为 21.2%, 氧化钠为 15.8%), 在 80-95℃ 条件下, 按 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.25:10$ 的比例, 进行稀土交换 40 分钟, 过滤、洗涤。按 $\text{NaY}:\text{SiCl}_4=1:0.5$ 的比例, 用干燥空气携带 SiCl_4 于 550℃ 反应 60 分钟, 用干燥空气吹扫 120 分钟后, 洗涤过滤, 得到样品, 编号 RGY-2。

实例 3

取 REHY (齐鲁石化公司周村催化剂厂, RE_2O_3 含量 13.4%, 其中 La_2O_3 为 12.7 重%, Ce_2O_3 为 2.7 重%, 其它稀土氧化物的含量为 1.9 重%, 沸石的晶胞常数为 2.469nm, 差热差热崩塌温度为 985℃, Na_2O 含量为 4.4 重%) 放入反应器中, 干燥至水含量小于 5%, 按 $\text{REY}:\text{SiCl}_4=1:0.5$ 的比例, 用干燥空气携带 SiCl_4 于 350℃ 反应 3 小时, 用干燥空气吹扫 60 分钟后, 洗涤过滤, 得到样品, 编号 RGY-3。

实例 4

将固含量为 85% 的 NaY 沸石 (齐鲁石化公司周村催化剂厂, 硅铝比为 4.0, 晶胞常数为 2.473nm, 氧化铝为 24.8%, 氧化钠为 16%), 在 80-90℃ 条件下, 按 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.21:10$ 的比例, 进行稀土交换 60 分钟, 使 RE_2O_3 的含量

为 16%，其中 La_2O_3 为 4.16%， Ce_2O_3 为 8.16%，其它稀土氧化物的含量为 3.68%。按 $\text{NaY}:\text{SiCl}_4=1:0.5$ 的比例，用干燥空气携带 SiCl_4 于 300°C 反应 5 小时，用干燥空气吹扫 20 分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号 RGY-4。

实例 5

将固含量为 65% 的 NaY 沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂生产，硅铝比 4.0，晶胞常数为 2.473nm ，氧化铝为 24.8 重%，氧化钠为 16 重%），按 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.21:15$ 的比例交换 RECl_3 （包头化工厂产品，工业级，其中 La_2O_3 为 26 重%， Ce_2O_3 为 51 重%，其它稀土氧化物的含量为 23 重%），条件为在 $\text{PH}>3.5$ ， $80-95^\circ\text{C}$ 下交换 30 分钟，然后过滤洗涤烘干，将烘干样品作为原料，按其与 SiCl_4 为 $1:0.5$ 的比例，用干燥空气携带 SiCl_4 于 350°C 反应 120 分钟，用干燥空气吹扫 20 分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号 RGY-5。

实例 6

将固含量为 75% 的 NaY 沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂生产，硅铝比 4.5，晶胞常数为 2.471nm ，氧化铝为 23.6 重%，氧化钠为 15.8 重%），按 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.1:15$ 的比例交换 RECl_3 （包头化工厂产品，工业级，其中 La_2O_3 为 26 重%， Ce_2O_3 为 51 重%，其它稀土氧化物的含量为 23 重%），在 $\text{PH}>3.5$ ， $80-95^\circ\text{C}$ 进行稀土交换 40 分钟，然后过滤、洗涤、烘干，将样品作为原料，按其与 SiCl_4 为 $1:0.5$ 的比例，用干燥空气携带 SiCl_4 于 350°C 反应 120 分钟，用干燥空气吹扫 20 分钟后，洗涤过滤，得到样品，编号 RGY-6。

实例 7

将固含量为 80% 的 NaY 沸石（齐鲁石化公司周村催化剂厂生产，硅铝比 4.0，晶胞常数为 2.473nm ，氧化铝为 23.8 重%，氧化钠为 16 重%），按 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.1:10$ 的比例交换 RECl_3 （包头化工厂产品，工业级，其中 La_2O_3 为 26 重%， Ce_2O_3 为 51 重%，其它稀土氧化物的含量为 23 重%），在 $\text{PH}>3.5$ ， $80-95^\circ\text{C}$ 进行稀土交换 40 分钟，然后过滤、洗涤、烘干，将样品作为原料，按其与 SiCl_4 为 $1:0.5$ 的比例，用干燥空气携带 SiCl_4 于 350°C 反应 120

分钟,用干燥空气吹扫 20 分钟后,洗涤过滤,得到样品,编号 RGY-7。

实例 8

将固含量为 75% 的 NaY 沸石(齐鲁石化公司周村催化剂厂生产,硅铝比 5.05,晶胞常数为 2.466nm,氧化铝为 21.2 重%,氧化钠为 15.8 重%),按 $\text{NaY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.25:15$ 的比例交换 RECl_3 (包头化工厂产品,工业级,其中 La_2O_3 为 26 重%, Ce_2O_3 为 51 重%,其它稀土氧化物的含量为 23 重%),在 $\text{PH}>3.5, 80-95^\circ\text{C}$ 进行稀土交换 45 分钟,然后过滤、洗涤、烘干,将样品作为原料,按其于 SiCl_4 为 1:0.5 的比例,用干燥空气携带 SiCl_4 于 350°C 反应 120 分钟,用干燥空气吹扫 60 分钟后,洗涤过滤,得到样品,编号 RGY-8。

对比例

对比沸石编号 DB-1 为 REHY 沸石,齐鲁石化公司周村催化剂厂产品, RE_2O_3 含量 13.4%,其中 La_2O_3 为 12.7 重%, Ce_2O_3 为 2.7 重%,其它稀土氧化物的含量为 1.9 重%,沸石的晶胞常数为 2.469nm,差热差热崩塌温度为 985°C , Na_2O 含量为 4.4 重%。

对比沸石 DB-2 为 REY 沸石,齐鲁石化公司周村催化剂厂产品, RE_2O_3 含量 19.2%,其中 La_2O_3 为 12.7 重%, Ce_2O_3 为 8.8 重%,其它稀土氧化物的含量为 2.3 重%,沸石的晶胞常数为 2.465nm,差热差热崩塌温度为 967°C , Na_2O 含量为 4.5 重%。

对比沸石 DB-3 为 REUSY,是由固含量为 75% 的 USY 沸石(齐鲁石化公司周村催化剂厂生产,晶胞常数 2.453nm,氧化铝为 21 重%,氧化钠为 3.8%)按 $\text{USY}:\text{RECl}_3:\text{H}_2\text{O}=1:0.21:10$ 的比例,在 $\text{PH}>3.5, 80-90^\circ\text{C}$ 条件下进行稀土交换 60 分钟,然后过滤、洗涤、烘干得到。

以上实例 1-8 制备的 RGY-1 至 RGY-8 和三种对比沸石的物化参数列于表 1 中。

表 1

| 类 型 | 晶胞常数 nm | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | DTA ℃ | RE ₂ O ₃ 重% | Na ₂ O 重% |
|-------|------------|--|----------|--------------------------------------|-------------------------|
| DB-1 | 2.469 | 7.6 | 985 | 13.4 | 4.4 |
| DB-2 | 2.465 | 7.8 | 967 | 19.2 | 4.5 |
| DB-3 | 2.453 | 8.6 | 1000 | 3.6 | 1.0 |
| RGY-1 | 2.458 | 8.3 | 1005 | 14.5 | 0.24 |
| RGY-2 | 2.456 | 8.4 | 1008 | 13.4 | 0.30 |
| RGY-3 | 2.452 | 8.7 | 1015 | 9.6 | 0.26 |
| RGY-4 | 2.457 | 8.3 | 1015 | 12.9 | 0.24 |
| RGY-5 | 2.453 | 8.6 | 1001 | 11.6 | 0.16 |
| RGY-6 | 2.452 | 8.7 | 1056 | 9.0 | 0.17 |
| RGY-7 | 2.453 | 8.6 | 1031 | 5.6 | 0.23 |
| RGY-8 | 2.440 | 8.7 | 1038 | 4.5 | 0.30 |

实例 9

本实例说明本发明提供的沸石的水热稳定性。

将对比例剂 DB-1、DB-2、DB-3 和实例 1、2、4 提供的 RGY-1、RGY-2 和 RGY-4 沸石分别经 800℃/4h、100% 水蒸气和 800℃/17h、100% 水蒸气苛刻条件老化，老化后样品的晶胞常数、结晶度和它们的相对结晶保留度见表 2。

表 2

| 编号 | 处理条件 | 晶胞常数 nm | 相对结晶保留度% |
|-------|----------|---------|----------|
| DB-1 | 新鲜 | 2.469 | - |
| | 800℃/4h | 2.441 | 40 |
| | 800℃/17h | 2.430 | 12 |
| DB-2 | 新鲜 | 2.465 | - |
| | 800℃/4h | 2.435 | 59 |
| | 800℃/17h | 2.428 | 32 |
| DB-3 | 新鲜 | 2.452 | - |
| | 800℃/4h | 2.428 | 64 |
| | 800℃/17h | 2.424 | 21 |
| RGY-1 | 新鲜 | 2.458 | - |
| | 800℃/4h | 2.441 | 70 |
| | 800℃/17h | 2.438 | 54 |
| RGY-2 | 新鲜 | 2.456 | - |
| | 800℃/4h | 2.441 | 59 |
| | 800℃/17h | 2.436 | 41 |
| RGY-4 | 新鲜 | 2.457 | - |
| | 800℃/4h | 2.438 | 57 |
| | 800℃/17h | 2.439 | 63 |

从表 2 可以看出, 本发明提供的沸石高的水热稳定性, 其晶胞经苛刻条件处理后具有较对比沸石大的晶胞常数, 其相对结晶保留度均好于对比沸石。

实例 10

本实例说明本发明提供的 Y 沸石的重油微反性能评价。

评价条件为: 沸石装量 4g, 所用原料油为减压瓦斯油, 性质列于表 3 中, 反应条件为 520℃, 重时空速为 16 小时⁻¹, 剂油比为 3.0。

反应中各组分的含量采用气相色谱分析法。

将对对比剂 DB-1、DB-3 与实例 RGY-2、RGY-4、RGY-6 同时经 800℃/17h、100% 水蒸气苛刻条件老化后, 经重油微反评价, 结果列于表 4 中。

表 3

| 原料油参数 | 减压瓦斯油 |
|------------------------|--------|
| 比重, g/cm ³ | 0.8652 |
| 粘度, mm ² /s | |
| 50℃ | 14.58 |
| 100℃ | 4.37 |
| 残炭, 重% | 0.04 |
| 馏程, °C | |
| 初馏点 | 227 |
| 5% | 274 |
| 10% | 289 |
| 20 | 322 |
| 30% | 347 |
| 40 | 373 |
| 50% | 389 |
| 60 | 401 |
| 70% | 417 |
| 80 | 431 |
| 90% | 446 |
| 95% | 458 |
| 干点 | 478 |

表 4

| 编 号 项 目 | 对比例 | | 实 例 | | |
|-------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| | DB-1 | DB-3 | RGY-2 | RGY-4 | RGY-6 |
| 800℃/17h, MA | 80 | 66 | 77 | 68 | 68 |
| 产品分布重% | | | | | |
| 气体 | 18.3 | 11.7 | 14.7 | 11.1 | 11.4 |
| 焦炭 | 1.2 | 1.0 | 1.2 | 1.0 | 0.8 |
| 汽油 | 57.2 | 57.0 | 60.1 | 59.9 | 58.8 |
| 柴油 | 16.2 | 16.3 | 12.4 | 16.7 | 17.0 |
| >330℃ | 7.1 | 14.0 | 11.6 | 11.3 | 12.0 |
| 转化率 | 76.7 | 69.7 | 76.0 | 72.0 | 71.0 |
| $\Sigma C_4^0 / \Sigma C_4^=$ | 1.1 | 0.94 | 2.5 | 1.6 | 1.6 |

从表3可以看出,本发明提供的Y型沸石RGY-2与DB-1相比,在转化率相近的情况下,本发明提供的沸石的轻质油收率高,干气少,特别是从氢转移指标 $\Sigma C_4^0/\Sigma C_4^-$ 看,高于对比剂DB-1近1.4个单位。

本发明提供的Y型沸石RGY-6与DB-3相比,在转化率相近的情况下,重油转化能力强,氢转移活性指标 $\Sigma C_4^0/\Sigma C_4^-$ 高于DB-3近0.7个单位,表明本发明提供的沸石产品具有强的重油转化能力,高的活性、良好的选择性和氢转移活性。